

**Kualitas air laut –
Bagian 6: Cara uji total sianida (CN⁻) dengan 4-
piridin asam karboksilat-pirazolon secara
spektrofotometri**



© BSN 2003

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
3.1 Prinsip.....	2
3.2 Bahan	2
3.3 Peralatan	4
3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji.....	4
3.5 Persiapan pengujian	5
3.6 Prosedur	6
3.7 Perhitungan	7
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu.....	7
4.1 Jaminan mutu	8
4.2 Pengendalian mutu.....	8
5 Rekomendasi.....	8
Lampiran A (informatif) Presisi dan akurasi.....	9
Lampiran B (normatif) Pelaporan.....	10
Bibliografi	12

Prakata

Dalam usaha untuk menyeragamkan teknik pengujian kualitas air laut sebagaimana telah ditetapkan dalam keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 02 Tahun 1988 tentang Baku Mutu Air, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter kualitas air laut sebagaimana yang tercantum didalam keputusan Menteri tersebut.

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini disusun dengan mengadaptasi beberapa metode standar, seperti *ASTM*, *Standard Methods*, dan *JIS*, yang dikerjakan dengan cara melakukan validasi metode. Secara teknis, SNI ini disiapkan oleh Sub Panitia Teknis *Parameter Uji Kualitas Air* dari Panitia Teknis 207S, *Manajemen Lingkungan* dan telah disepakati pada rapat consensus tanggal 29 Oktober 2002 di Jakarta.



Kualitas air laut – Bagian 6: Cara uji total sianida (CN^-) dengan 4-piridin asam karboksilat-pirazolon secara spektrofotometri

1 Ruang lingkup

Standar ini digunakan untuk penentuan total sianida (CN^-) dalam air laut dengan 4-piridin asam karboksilat-pirazolon secara spektrofotometri pada kisaran kadar 0,005 mg/l – 0,180 mg/l.

2 Istilah dan definisi

2.1

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.2

larutan induk sianida, CN^-

larutan yang dibuat dengan cara melarutkan 0,6300 gram serbuk KCN dengan air suling dan mempunyai kadar sianida, CN^- 1000 mg/l

2.3

larutan baku

larutan induk yang diencerkan dengan air suling sehingga mempunyai kadar sianida, CN^- 10 mg/l

2.4

larutan kerja

larutan baku yang diencerkan dengan air suling, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi sehingga mempunyai kisaran kadar sianida, CN^- 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,14; dan 0,18 mg/l

2.5

larutan blanko atau air suling bebas sianida, CN^-

suling yang tidak mengandung sianida atau mengandung sianida dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi

2.6

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus

2.7 *blind sample*

larutan baku dengan kadar tertentu

2.8

spike matriks

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

2.9

CRM (Certified Reference Material)

bahan standar bersertifikat yang tertelusur ke sistem nasional atau internasional

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Larutan yang mengandung ion sianida dalam destilat dinetralkan dengan asam asetat. Ion sianida, CN^- bereaksi dengan kloramin-T menghasilkan CNCl . Senyawa CNCl ini kemudian bereaksi dengan 4-piridin asam karboksilat-pirazolon menghasilkan senyawa yang berwarna biru. Warna biru ini diukur absorbansinya pada panjang gelombang optimal disekitar 638 nm.

3.2 Bahan

- Air suling
- Kalium sianida, KCN
- Larutan perak nitrat, AgNO_3 0,1 M

Larutkan 17 gram AgNO_3 dalam air suling dalam labu ukur 1000 ml, lalu tepatkan. Lakukan standarisasi mengikuti prosedur sebagai berikut:

Timbang 1,169 gram NaCl yang sudah dipanaskan pada temperatur $600^\circ\text{C} \pm 1$ jam. Larutkan dalam labu ukur 200 ml lalu tepatkan dengan air suling. Pipet 20 ml larutan ini ke dalam erlenmeyer, tambahkan air suling sampai 50 ml, tambahkan 1 ml larutan indikator K_2CrO_4 5%, titrasi dengan AgNO_3 sampai titik akhir (warna kuning kemerahan).

Hitung faktor (f) AgNO_3 0,1 M sebagai berikut.

$$f = ax \frac{b}{100} x \frac{20}{200} x \frac{1}{y x 0.005844}$$

dengan pengertian:

a adalah berat NaCl, gram;

b adalah persen kemurnian NaCl;

y adalah volume AgNO_3 yang dibutuhkan untuk titrasi, ml;

0,005844 adalah NaCl setara dengan 1 ml AgNO_3 0,1 M.

d) Natrium klorida, NaCl

e) Indikator rhodanin

Larutkan 20 mg p-dimetil amino benziliden rhodanin dalam 100 ml aseton.

f) Larutan indikator K_2CrO_4 5%

Larutkan 5 gram K_2CrO_4 dalam air suling sampai volume 100 ml.

g) Larutan natrium hidroksida, NaOH 2%

Larutkan 2 gram NaOH dalam 100 ml air suling.

h) Larutan amonium amidosulfat 10%

Larutkan 10 gram amonium amidosulfat dalam 100 ml air suling.

i) Larutan EDTA 10%

Larutkan 10 gram di-natrium di-hidrogen etilendiamin tetra asetat dihidrat dalam air suling, tambahkan beberapa tetes larutan NaOH 2% sehingga bersifat basa, lalu tepatkan menjadi 100 ml.

j) Asam fosfat, H_3PO_4 p

k) Asam asetat (1+8)

Ke dalam 8 ml air suling tambahkan 1 ml asam asetat pekat.

l) Larutan indikator fenolftalein 0,5%

Larutkan 0,5 gram fenolftalein dalam 50 ml etanol dan tambahkan air suling sampai 100 ml.

m) Larutan kalium di-hidrogen fosfat 20%

Larutkan 20 gram kalium di-hidrogen fosfat, KH_2PO_4 dalam air suling menjadi 100 ml.

n) Larutan buffer fosfat pH 7,2

Larutkan 17,8 di-natrium hidrogen fosfat, Na_2HPO_4 dalam \pm 300 ml air suling. Tambahkan larutan kalium di-hidrogen fosfat 20 % sampai pH 7,2. Tambahkan air suling sampai volume 500 ml.

o) Larutan kloramin-T

Larutkan 0,62 gram kloramin-T putih (*white* chloramine-T) dalam air suling menjadi 50 ml. Siapkan saat akan dipakai.

p) Larutan natrium hidroksida, NaOH 4 %

Larutkan 4 gram NaOH dalam air suling menjadi 100 ml.

q) Larutan asam klorida, HCl (1+10);

Ke dalam 10 ml air suling tambahkan 1 ml HCl p.

- r) Larutan 4-piridin asam karboksilat-pirazolon;

Larutkan 0,3 gram 1-piril-3-metil-5-pirazolon dalam 20 ml n,n-dimetilformamid. (a)

Larutkan 1,5 gram 4-piridin-asam karboksilat dalam 20 ml NaOH 4 %, lalu atur pH \pm 7 dengan penambahan HCl (1+10). (b)

Campurkan larutan (a) dan (b), lalu tambahkan air suling menjadi 100 ml. Simpan larutan ini dalam botol gelap dengan temperatur 10 °C dan jangan digunakan setelah 20 hari.

3.3 Peralatan

- a) Spektrofotometer;
- b) Alat destilasi dilengkapi dengan labu didih 1000 ml, terbuat dari gelas borosilikat;
- c) Labu ukur 50 ml, 100 ml, 1000 ml;
- d) Gelas ukur 100 ml;
- e) Pipet ukur 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 dan 9 ml;
- f) Gelas piala 100 ml;
- g) Botol semprot;
- h) Timbangan analitik;
- i) Oven;
- j) Desikator.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

- a) Jika analisis contoh tidak dapat dilakukan 1 (satu) jam setelah pengambilan, maka contoh uji diawetkan dengan menambahkan NaOH 20% sampai pH \geq 12 dan disimpan pada temperatur 4°C di tempat gelap tidak lebih dari 14 hari.
- b) Ukur 50 ml contoh uji dan masukkan ke dalam labu didih, tambahkan air suling sehingga volume menjadi \pm 250 ml, tambahkan beberapa batu didih dan tambahkan 1 tetes larutan indikator fenolftalein 0,5%.
- c) Jika larutan bersifat basa, tambahkan beberapa tetes asam fosfat sampai larutan berwarna merah (bersifat asam).
- d) Tambahkan 1 ml larutan ammonium amidosulfat 10%.
- e) Pasang alat destilasi dan alat penampung destilat pada gelas ukur yang berisi 20 ml larutan NaOH 2%; sebagaimana disajikan pada Gambar B.2.
- f) Tambahkan 10 ml asam fosfat melalui *injection funnel* ke dalam labu didih, lalu tambahkan 10 ml larutan EDTA 10%, bilas *injection funnel* dengan air suling.
- g) Alat destilasi dipanaskan dan kecepatan destilasi sekitar 2-3 ml/menit.

- h) Tampung destilat sampai ± 90 ml.
- i) Bilas pendingin dengan air suling, pindahkan destilat ke dalam labu ukur 100 ml, lalu tepatkan dengan air suling sampai tanda tera.
- j) Pembuatan *spike matriks*:
 - 1) 45 ml contoh uji ditambah 5 ml larutan kerja sianida, CN^- 0,5 mg/l dan masukkan ke dalam labu didih, tambahkan air suling sehingga volume menjadi ± 250 ml, tambahkan beberapa batu didih dan tambahkan 1 tetes larutan indikator fenolftalein 0,5 %. Lakukan langkah 3.4. c) sampai dengan 3.4. i) Kadar standar yang diperoleh 0,1 mg/l;
 - 2) 45 ml contoh uji ditambahkan 5 ml air suling dan masukkan ke dalam labu didih, tambahkan air suling sehingga volume menjadi ± 250 ml, tambahkan beberapa batu didih dan tambahkan 1 tetes larutan indikator fenolftalein 0,5%. Lakukan langkah 3.4.c) sampai dengan 3.4. i).

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan larutan induk sianida, CN^- 1000 mg/l

- a) Larutkan 0,6300 g kalium sianida, KCN dengan 100 ml air suling di dalam labu ukur 250 ml dan tambahkan 2,5 ml larutan NaOH 2 %.
- b) Tambahkan air suling sampai tepat tanda tera.
- c) Pembakuan larutan induk:
 - 1) Pipet 50 ml larutan induk sianida, tambahkan 0,25 ml indikator rhodamin.
 - 2) Titrasi dengan larutan AgNO_3 0,1 M sampai titik akhir (warna kuning menjadi merah).
Hitung kadar sianida dalam larutan induk dengan persamaan berikut.

$$C = a \times f \times 5,204 \times \frac{1}{50}$$

dengan pengertian:

C adalah kadar ion sianida, CN^- dalam larutan induk, mg/ml;

a adalah volume larutan AgNO_3 0,1 M yang dibutuhkan untuk titrasi, ml;

f adalah faktor larutan AgNO_3 0,1 M;

5,204 adalah ion sianida setara dengan 1 ml AgNO_3 0,1 M.

3.5.2 Pembuatan larutan baku sianida, CN^- 100 mg/l

- a) Pipet 10 ml larutan induk sianida, kemudian masukkan ke dalam labu ukur 100 ml, tambahkan 10 ml larutan NaOH 2%.
- b) Tambahkan air suling sampai tepat tanda tera.

3.5.3 Pembuatan larutan baku sianida, CN^- 10 mg/l

- Pipet 10 ml larutan baku sianida, CN^- 100 mg/l, kemudian masukkan ke dalam labu ukur 100 ml, tambahkan 10 ml larutan NaOH 2 %.
- Tambahkan air suling sampai tepat tanda tera.

3.5.4 Pembuatan larutan baku sianida CN^- 1 mg/l

- Pipet 10 ml larutan baku sianida, CN^- 10 mg/l ke dalam labu ukur 100 ml.
- Tambahkan air suling sampai tempat tanda tera.

3.5.5 Pembuatan kurva kalibrasi

- Optimalkan alat spektrofotometer untuk pengujian kadar sianida, sesuai petunjuk penggunaan alat.
- Pipet 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 7,0; dan 9,0 ml larutan baku sianida, CN^- 1 mg/l masing-masing ke dalam labu ukur 50 ml.
- Tambahkan air suling sehingga volume menjadi ± 10 ml.
- Tambahkan 1 tetes indikator fenolftalein dan netralkan dengan asam asetat (1+8) sampai warna merah menghilang.
- Tambahkan ± 10 ml larutan bufer fosfat pH 7,2.
- Tambahkan 0,5 ml larutan kloramin-T dan biarkan pada temperatur 25°C selama 5 menit.
- Tambahkan 10 ml larutan 4-piridin asam karboksilat -pirazolon lalu tepatkan dengan air suling. Tutup dan kocok, biarkan pada temperatur $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ kira-kira 30 menit.
- Setelah ditepatkan, kadar sianida, CN^- dalam larutan adalah 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,14; dan 0,18 mg/l.
- Buat kurva kalibrasi dengan membaca dan mencatat absorbansi masuknya pada panjang gelombang optimal disekitar 638 nm.

3.6 Prosedur

- Optimalkan alat spektrofotometer untuk pengujian kadar sianida sesuai petunjuk penggunaan alat.
- Pipet 10 ml dari masing-masing hasil sulingan contoh uji sianida, masukkan ke dalam labu ukur 50 ml.
- Tambahkan 1 tetes indikator fenolftalein dan netralkan dengan asam asetat (1+8) sampai warna merah menghilang.
- Tambahkan ± 10 ml larutan bufer fosfat pH 7,2.
- Tambahkan 0,5 ml larutan kloramin-T dan biarkan dalam penangas air temperatur 25°C selama 5 menit.

- f) Tambahkan 10 ml larutan 4-piridin asam karboksilat -pirazolon lalu tepatkan dengan air suling. Tutup dan kocok dan biarkan pada temperatur kamar ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) selama kira-kira 30 menit.
- g) Masukkan ke dalam kuvet pada spektrofotometer, ukur dan catat absorbansinya pada panjang gelombang optimal disekitar 638 nm.
- h) Lakukan pekerjaan contoh uji secara duplo.
- i) Lakukan pengukuran blanko dengan memipet 10 ml air suling, masukkan ke dalam labu ukur 50 ml. Lalu lakukan langkah 4.6 c) sampai dengan 4.6 g)

3.7 Perhitungan

3.7.1 Kadar sianida

- a) Masukkan hasil pembacaan absorbansi larutan blanko ke dalam kurva kalibrasi.
- b) Masukkan hasil pembacaan absorbansi larutan contoh uji ke dalam kurva kalibrasi.
- c) Kadar sianida yang sesungguhnya adalah:

$$\text{mg CN}^- / \text{l} = \frac{a}{b} \times c$$

dengan pengertian:

- a adalah volume destilat yang ditampung, (100 ml);
- b adalah volume contoh uji yang didestilasi, (50 ml);
- c adalah kadar sianida contoh uji dikurangi blanko.

3.7.2 Persen temu balik (% R)

$$\% R = \frac{A-B}{C} \times 100$$

dengan pengertian:

- A adalah kadar contoh uji yang *dispike*;
- B adalah kadar contoh uji yang tidak *dispike*;
- C adalah kadar standar yang ditambahkan.

$$= \frac{y \times z}{v}$$

Keterangan:

- y adalah volume standar yang ditambahkan (ml);
- z adalah kadar sianida yang ditambahkan (mg /l);
- v adalah volume akhir (ml).

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

- a) Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- c) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- d) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi atau terverifikasi.
- e) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- c) Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum (*holding time*).

4.2 Pengendalian mutu

- a) Linieritas kurva kalibrasi (r) harus $\geq 0,95$ dan intersep \leq batas deteksi.
- b) Lakukan analisis blanko untuk kontrol kontaminasi. Kadar sianida dalam larutan blanko harus $<$ batas deteksi.
- c) Lakukan analisis duplo untuk kontrol ketelitian analis. Perbedaan hasil pengukuran duplo $< 20\%$.

5 Rekomendasi

Kontrol akurasi

a) Analisis CRM

Lakukan analisis CRM (*Certified Reference Material*) untuk kontrol akurasi. Larutan pekat CRM diencerkan dengan air laut buatan sampai konsentrasi 0,1 mg/l. Kemudian lakukan langkah 4.6 c) sampai dengan 4.6 g) dari 4.6.

- b) Analisis *blind sample*.
- c) Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115% atau sesuai dengan kriteria dalam sertifikat CRM.
- d) Untuk kontrol gangguan matriks lakukan analisis *spike matriks*. Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115%.
- e) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi analisis.

Lampiran A
(informatif)
Presisi dan akurasi

Validasi metode cara uji sianida (CN^-) dalam air laut dengan 4-piridin asam karbosiklat-pirazolon secara spektrofotometri telah dilakukan oleh 5 (lima) orang analis dari satu laboratorium dengan waktu dan alat yang berbeda memberikan simpangan baku (standar deviasi) antara 0,95 – 2,54.

Uji temu balik dilakukan terhadap contoh uji air laut ditambah larutan baku sianida dengan kadar 0,5 mg/l memberikan nilai antara 101% – 107%.



Lampiran B

(normatif)

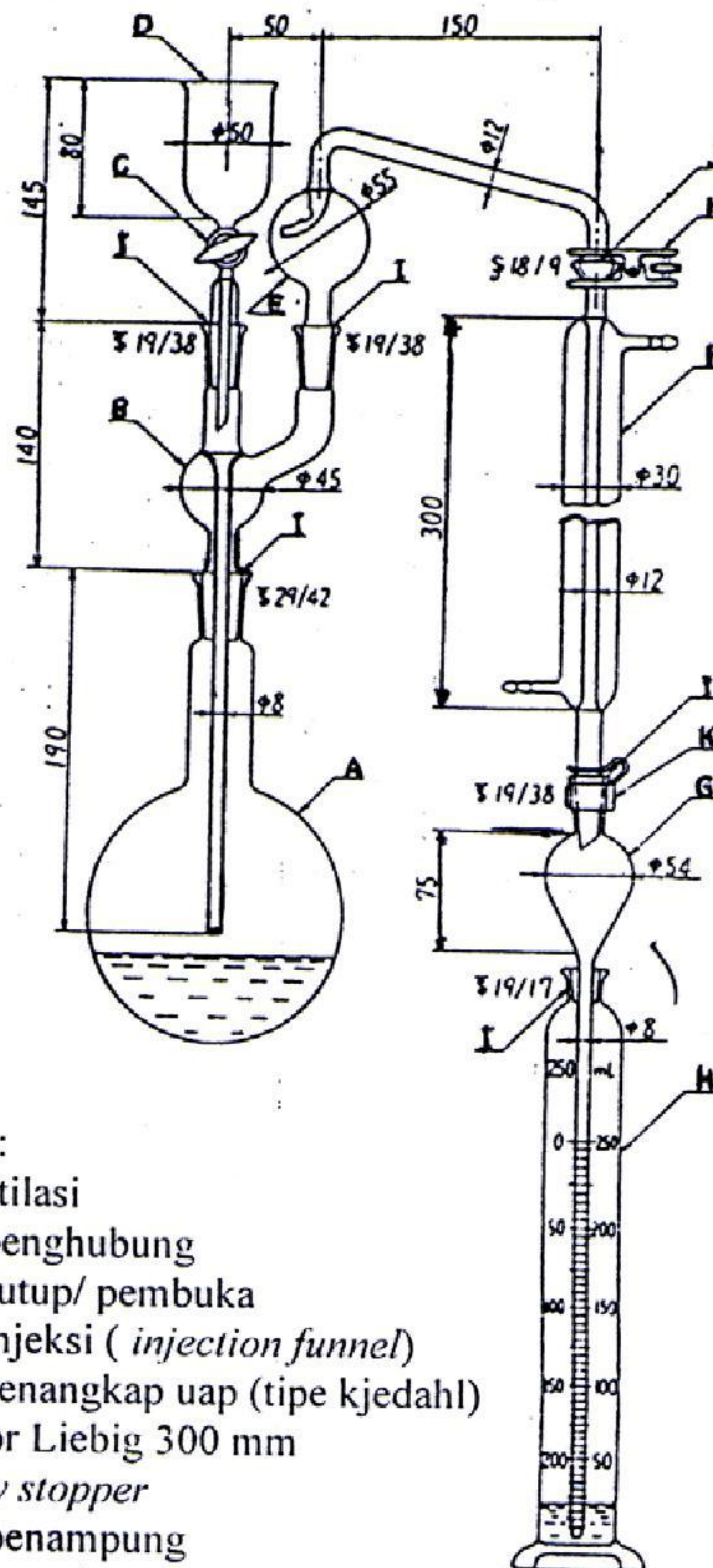
Pelaporan dan alat destilasi sianida

B.1 Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut.

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman kurva kalibrasi.
- 5) Nomor contoh uji.
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 7) Batas deteksi.
- 8) Perhitungan.
- 9) Hasil pengukuran duplo.
- 10) Hasil pengukuran blanko.
- 11) Hasil pengukuran persen *spike matriks* dan *CRM* atau *blind sample*.
- 12) Kadar sianida dalam contoh uji.

B.2 Alat destilasi sianida



Keterangan :

- A: Labu destilasi
- B: Tabung penghubung
- C: Kran penutup/ pembuka
- D: Corong injeksi (*injection funnel*)
- E: Tabung penangkap uap (tipe kjedahl)
- F: Kondensor Liebig 300 mm
- G: *Back flow stopper*
- H: Silinder penampung
- I: Klem penjempit
- J: Klem penjempit
- K: *Fixing spring*

Gambar B.2 Alat destilasi sianida

Bibliografi

Hutagalung, Horas P., Dkk (Editor) 1997, *Metode Analisis Air Laut, Sedimen dan Biota*, Buku 2, Jakarta : P3O-LIPI.

JIS Hand Book 1995, *Environment Technologi*, Japan : Japanese Association 4-1-24.

SNI 19-4190-1996, *Rujukan karya tulis*, Jakarta : DSN.











BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id